

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE-INTERNATIONALE ANMELDUNG

539,057
Rec'd PCT/PTO 15 JUN 2005

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/055128 A1

(51) Internationale Patentklassifikation?: C09K 3/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011544

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Oktober 2003 (18.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 59 240.3 17. Dezember 2002 (17.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee,
64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HASSKERL, Thomas
[DE/DE]; Altkönigstrasse 2, 61476 Kronberg (DE).
BECKER, Patrick [DE/DE]; Im Wiesengrund 13, 64367
Mühlthal (DE). NEEB, Rolf [DE/DE]; An der Römer-
strasse 12, 64319 Pfungstadt (DE). SEYOUM, Ghirmay
[ER/DE]; Mühlstrasse 2, 63329 Egelsbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FORMABLE WATER-DISPERSING PLASTIC BODIES AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: UMFORMBARE WASSERSPREITENDE KUNSTSTOFFKÖRPER UND VERFAHREN ZU DESSEN HER-
STELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to water-dispersing plastic bodies made of a plastic substrate, at least one water-dispersing, inorganic coating (a) and an adhesive promoting intermediate layer (b) arranged between the plastic substrate and the inorganic coating. Said coating can be obtained in such a manner that the intermediate layer applied is (b) made of a mixture with a compound which has an evaporating number smaller than or equal to 20. The sum of the layer thicknesses of the inorganic coating (a) and the intermediate layer (b) is 07µm at the most.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft wasserspreitende Kunststoffkörper aufweisend ein Kunststoffsubstrat, mindestens eine wasserspreitende, anorganische Beschichtung (a) und eine haftvermittelnde, sich zwischen dem Kunststoffsubstrat und der anorganischen Beschichtung befindliche Zwischenschicht (b), die dadurch erhältlich sind, dass man die Zwischenschicht (b) aus einer Mischung mit einer Verbindung aufträgt, die eine Verdunstungszahl kleiner oder gleich als 20 aufweist, wobei die Summe der Schichtdicken der anorganischen Beschichtung (a) und der Zwischenschicht (b) höchstens 0,7µm beträgt.

WO 2004/055128 A1

Umformbare wasserspreitende Kunststoffkörper und Verfahren zu dessen Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft thermisch umformbare wasserspreitende Kunststoffkörper, die ein Kunststoffsubstrat, eine wasserspreitende, anorganische Beschichtung und eine haftvermittelnde, sich zwischen dem Kunststoffsubstrat und der anorganischen Beschichtung befindliche Zwischenschicht aufweisen.

Wasserspreitende Kunststoffe haben die Eigenschaft, dass sich Wasser, welches auf ihre Oberfläche gerät, dort nicht zu voneinander getrennten Tropfen zusammenzieht, sondern dass sich die Tropfen ausbreiten und bei Berührung zu einer geschlossenen Schicht zusammenfließen. Dadurch werden eine verbesserte Lichtreflexion an der mit Wasser befeuchteten Oberfläche und - bei durchsichtigen Kunststoffen – eine bessere Lichtdurchlässigkeit erreicht und das Abtropfen von Wasser von der Unterseite des Kunststoffkörpers erschwert.

Es sind zahlreiche Versuche unternommen worden, beschlagschützende Beschichtungen aus vernetzten hydrophilen Polymeren auf wasserabstoßenden Kunststoffoberflächen zu erzeugen.

Nach DE-OS 21 61 645 wird eine derartige Beschichtung aus einem Mischpolymerisat aus Alkylestern, Hydroxyalkylestern und quartären Aminoalkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure und Methylolethern des Methacrylamids als Vernetzungsmittel erzeugt. Sie nehmen zunächst unter Quellung Wasser auf und gehen dabei allmählich in einen wasserspreitenden Zustand über. Infolge der Quellung wird die Beschichtung jedoch weich und empfindlich gegen mechanische Beschädigungen.

Des weiteren sind wasserspreitende Körper aus EP-A-0 149 182 bekannt. Diese Kunststoffkörper weisen eine anorganische Beschichtung auf Basis von SiO_2 auf.

Nachteilig an den in EP-A-0 149 182 offenbarten wasserspreitenden Kunststoffkörpern ist jedoch, dass ein derartiger Kunststoffkörper beim thermischen Umformen seine wasserspreitende Eigenschaft vollkommen verliert, wobei die Beschichtung auf dem umgeformten Körper milchig trüb und unansehnlich wird.

Ein nachträgliches Umformen der mit einer wasserspreitenden Schicht versehenen Platten ist jedoch aus vielerlei Gründen wünschenswert. So sind insbesondere die Transportkosten von planaren Platten aufgrund der besseren Stapelbarkeit geringer als die von umgeformten Körpern.

Des weiteren ist zu bedenken, dass die Herstellung von beschichteten Platten und deren Verwendung, beispielsweise als Konstruktionsteil durch unterschiedliche Firmen erfolgt. Dementsprechend können beschichtete umformbare Konstruktionsteile für viel breitere Abnehmerkreise angefertigt werden als speziell für einen Kunden hergestellte, vorgeformte Platten.

Des weiteren können viele besonders günstige Beschichtungsverfahren nicht oder nur schwer bei umgeformten Teilen, wie beispielsweise Rollen- oder Walzenverfahren ausgeführt werden.

In Anbetracht des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung wasserspreitende Kunststoffkörper anzugeben, die thermisch umgeformt werden können, ohne dass die wasserspreitende Eigenschaft hierdurch nachteilig beeinflusst wird oder eine Trübung auftritt.

Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung wasserspreitende Kunststoffkörper zur Verfügung zu stellen, deren wasserspreitende Beschichtung eine besonders hohe Haftung auf den Kunststoffsubstraten aufweist. Diese Eigenschaft sollte durch Feuchtigkeit nicht beeinträchtigt werden.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, daß die Kunststoffkörper eine hohe Haltbarkeit, insbesondere eine hohe Beständigkeit gegen UV-Bestrahlung oder Bewitterung aufweisen.

Des weiteren lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, wasserspreitende Kunststoffkörper zur Verfügung zu stellen, die besonders einfach hergestellt werden können. So sollten zur Herstellung der Kunststoffkörper insbesondere Substrate verwendet werden können, die durch Extrusion, Spritzguss sowie durch Gussverfahren erhältlich sind.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, wasserspreitende Kunststoffkörper anzugeben, die hervorragende mechanische Eigenschaften zeigen. Diese Eigenschaft ist insbesondere für Anwendungen wichtig, bei denen der Kunststoffkörper eine hohe Stabilität gegen Schlageinwirkung aufweisen soll.

Darüber hinaus sollten die Kunststoffkörper besonders gute optische Eigenschaften aufweisen.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung bestand darin, Kunststoffkörper bereitzustellen, die auf einfache Weise in Größe und Form den Anforderungen angepasst werden können.

Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere, die zwar nicht wörtlich genannt werden, sich aber aus den hierin diskutierten Zusammenhängen wie selbstverständlich ableiten lassen oder sich aus diesen zwangsläufig ergeben, durch die in Anspruch 1 beschriebenen Kunststoffkörper. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Kunststoffkörper werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

Hinsichtlich Verfahren zur Herstellung liefert der Anspruch 20 eine Lösung der zugrunde liegenden Aufgabe.

Dadurch, dass man die sich zwischen einem Kunststoffsubstrat und einer wasserspreitenden, anorganischen Beschichtung (a) befindliche, haftvermittelnde Zwischenschicht (b) aus einer Lösung mit einem Lösungsmittel aufträgt, das eine Verdunstungszahl kleiner oder gleich als 20 aufweist, wobei die Summe der Schichtdicken der anorganische Beschichtung (a) und der Zwischenschicht (b) höchstens 700 nm beträgt, gelingt es wasserspreitende Kunststoffkörper zur Verfügung zu stellen, die thermisch umgeformt werden können, ohne dass die wasserspreitende Eigenschaft hierdurch nachteilig beeinflusst wird oder eine Trübung auftritt.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen werden u.a. insbesondere folgende Vorteile erzielt:

- Die wasserspreitenden Beschichtungen der erfindungsgemäßen Kunststoffkörper weisen eine besonders hohe Haftung auf den Kunststoffsubstraten auf, wobei diese Eigenschaft auch bei Einwirkung von Feuchtigkeit nicht beeinträchtigt wird.
- Die erfindungsgemäßen Kunststoffkörper zeigen eine hohe Beständigkeit gegen UV-Strahlung.

- Die erfindungsgemäßen Kunststoffkörper können kostengünstig hergestellt werden.
- Die Kunststoffkörper der vorliegenden Erfindung können auf bestimmte Erfordernisse angepasst werden. Insbesondere kann die Größe und die Form des Kunststoffkörpers in weiten Bereichen variiert werden, ohne dass hierdurch die Umformbarkeit beeinträchtigt wird. Des weiteren stellt die vorliegende Erfindung auch Kunststoffkörper mit hervorragenden optischen Eigenschaften zur Verfügung.
- Die Kunststoffkörper der vorliegenden Erfindung weisen gute mechanische Eigenschaften auf.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffkörper sind durch Beschichtung von Kunststoffsubstraten erhältlich. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignete Kunststoffsubstrat sind an sich bekannt. Derartige Substrate umfassen insbesondere Polycarbonate, Polystyrole, Polyester, beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET), die auch mit Glykol modifiziert sein können, und Polybutylenterephthalat (PBT), cycloolefinische Polymere(COC) und/oder Poly(meth)acrylate. Bevorzugt sind hierbei Polycarbonate, cycloolefinische Polymere und Poly(meth)acrylate, wobei Poly(meth)acrylate besonders bevorzugt sind.

Polycarbonate sind in der Fachwelt bekannt. Polycarbonate können formal als Polyester aus Kohlensäure und aliphatischen oder aromatischen Dihydroxy-Verbindungen betrachtet werden. Sie sind leicht zugänglich durch Umsetzung von Diglykolen oder Bisphenolen mit Phosgen bzw. Kohlensäurediestern in Polykondensations- bzw. Umesterungsreaktionen.

Hierbei sind Polycarbonate bevorzugt, die sich von Bisphenolen ableiten. Zu diesen Bisphenolen gehören insbesondere 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-butan (Bisphenol B), 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan (Bisphenol C), 2,2'-Methylen-diphenol (Bisphenol F), 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan (Tetrabrombisphenol A) und 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan (Tetramethylbisphenol A).

Üblich werden derartige aromatische Polycarbonate durch Grenzflächenpolykondensation oder Umesterung hergestellt, wobei Einzelheiten in Encycl. Polym. Sci. Engng. 11, 648–718 dargestellt sind.

Bei der Grenzflächenpolykondensation werden die Bisphenole als wäßrige, alkalische Lösung in inerten organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Methylenchlorid, Chlorbenzol oder Tetrahydrofuran, emulgiert und in einer Stufenreaktion mit Phosgen umgesetzt. Als Katalysatoren gelangen Amine, bei sterisch gehinderten Bisphenolen auch Phasentransferkatalysatoren zum Einsatz. Die resultierenden Polymere sind in den verwendeten organischen Lösungsmitteln löslich.

Über die Wahl der Bisphenole können die Eigenschaften der Polymere breit variiert werden. Bei gleichzeitigem Einsatz unterschiedlicher Bisphenole lassen sich in Mehrstufen-Polykondensationen auch Block-Polymere aufbauen.

Cycloolefinische Polymere sind Polymere, die unter Verwendung von cyclischen Olefinen, insbesondere von polycyclischen Olefinen erhältlich sind.

Cyclische Olefine umfassen beispielsweise monocyclische Olefine, wie Cyclopenten, Cyclopentadien, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten sowie Alkylderivate dieser monocyclischen Olefine mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl oder Propyl, wie beispielsweise Methylcyclohexen oder Dimethylcyclohexen, sowie Acrylat- und/oder Methacrylatderivate dieser

monocyclischen Verbindungen. Darüber hinaus können auch Cycloalkane mit olefinischen Seitenketten als cyclische Olefine verwendet werden, wie beispielsweise Cyclopentylmethacrylat.

Bevorzugt sind verbrückte, polycyclische Olefinverbindungen. Diese polycyclischen Olefinverbindungen können die Doppelbindung sowohl im Ring aufweisen, es handelt sich hierbei um verbrückte polycyclische Cycloalkene, als auch in Seitenketten. Hierbei handelt es sich um Vinylderivate, Allyloxycarboxyderivate und (Meth)acryloxyderivate von polycyclischen Cycloalkanverbindungen. Diese Verbindungen können des weiteren Alkyl-, Aryl- oder Aralkylsubstituenten aufweisen.

Beispielhafte polycyclische Verbindungen sind, ohne daß hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Norboren), Bicyclo[2.2.1]hept-2,5-dien (2,5-Norbornadien), Ethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Ethylnorbornen), Ethylidenbicyclo[2.2.1]hept-2-en (Ethyliden-2-norbornen), Phenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, Bicyclo[4.3.0]nona-3,8-dien, Tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-decen, Tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3,8-decen-(3,8-dihydrodicyclopentadien), Tricyclo[4.4.0.1^{2,5}]-3-undecen, Tetracyclo[4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}]-3-dodecen, Ethyliden-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, Methyloxycarbonyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}]-3-dodecen, Ethyliden-9-ethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}]-3-dodecen, Pentacyclo[4.7.0.1^{2,5},O,O^{3,13},1^{9,12}]-3-pentadecen, Pentacyclo[6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecen, Hexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen, Dimethylhexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen, Bis(allyloxycarboxy)tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-decan, Bis(methacryloxy)tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-decan, Bis(acryloxy)tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-decan.

Die cycloolefinischen Polymere werden unter Verwendung von zumindest einer der zuvor beschriebenen cycloolefinischen Verbindungen, insbesondere der polycyclischen Kohlenwasserstoffverbindungen hergestellt.

Darüber hinaus können bei der Herstellung der cycloolefinischen Polymere weitere Olefine verwendet werden, die mit den zuvor genannten cycloolefinischen Monomeren copolymerisiert werden können. Hierzu gehören u.a. Ethylen, Propylen, Isopren, Butadien, Methylpenten, Styrol und Vinyltoluol.

Die meisten der zuvor genannten Olefine, insbesondere auch die Cycloolefine und Polycycloolefine, können kommerziell erhalten werden. Darüber hinaus sind viele cyclische und polycyclische Olefine durch Diels-Alder-Additionsreaktionen erhältlich.

Die Herstellung der cycloolefinischen Polymere kann auf bekannte Art und Weise erfolgen, wie dies u.a. in den japanischen Patentschriften 11818/1972, 43412/1983, 1442/1986 und 19761/1987 und den japanischen Offenlegungsschriften Nr. 75700/1975, 129434/1980, 127728/1983, 168708/1985, 271308/1986, 221118/1988 und 180976/1990 und in den Europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 6 610 851, EP-A-0 6 485 893, EP-A-0 6 407 870 und EP-A-0 6 688 801 dargestellt ist.

Die cycloolefinischen Polymere können beispielsweise unter Verwendung von Aluminiumverbindungen, Vanadiumverbindungen, Wolframverbindungen oder Borverbindungen als Katalysator in einem Lösungsmittel polymerisiert werden.

Es wird angenommen, daß die Polymerisation je nach den Bedingungen, insbesondere dem eingesetzten Katalysator, unter Ringöffnung oder unter Öffnung der Doppelbindung erfolgen kann.

Darüber hinaus ist es möglich, cycloolefinische Polymere durch radikalische Polymerisation zu erhalten, wobei Licht oder ein Initiator als Radikalbildner verwendet wird. Dies gilt insbesondere für die Acryloylderivate der Cycloolefine und/oder Cycloalkane. Diese Art der Polymerisation kann sowohl in Lösung als auch in Substanz erfolgen.

Ein weiteres bevorzugtes Kunststoffsubstrat umfasst Poly(meth)acrylate. Diese Polymere werden im allgemeinen durch radikalische Polymerisation von Mischungen erhalten, die (Meth)acrylate enthalten. Der Ausdruck (Meth)acrylate umfasst Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden.

Diese Monomere sind weithin bekannt. Zu diesen gehören unter anderem (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat, 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat; Aryl(meth)acrylate, wie Benzyl(meth)acrylat oder Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat; Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat; Glycoldi(meth)acrylate, wie 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, (Meth)acrylate von Etheralkoholen, wie Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Vinyloxyethoxyethyl(meth)acrylat; Amide und Nitrile der (Meth)acrylsäure, wie N-(3-Dimethylaminopropyl)(meth)acrylamid, N-(Diethylphosphono)(meth)acrylamid, 1-Methacryloylamido-2-methyl-2-propanol; schwefelhaltige Methacrylate, wie Ethylsulfinylethyl(meth)acrylat, 4-Thiocyanatobutyl(meth)acrylat, Ethylsulfonylethyl(meth)acrylat,

Thiocyanatomethyl(meth)acrylat,
Methylsulfinylmethyl(meth)acrylat,
Bis((meth)acryloyloxyethyl)sulfid;
mehrwertige (Meth)acrylate, wie
Trimethyloxypropantri(meth)acrylat,
Pentaerythrittetra(meth)acrylat und
Pentaerythrittri(meth)acrylat.

Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung enthalten diese Mischungen mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomere, Methylmethacrylat.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen auch weitere ungesättigte Monomere aufweisen, die mit Methylmethacrylat und den zuvor genannten (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind.

Hierzu gehören unter anderem 1-Alkene, wie Hexen-1, Hepten-1; verzweigte Alkene, wie beispielsweise Vinylcyclohexan, 3,3-Dimethyl-1-propen, 3-Methyl-1-diisobutylen, 4-Methylpenten-1;

Acrylnitril; Vinylester, wie Vinylacetat;

Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;

Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol,

2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole;

Vinyl- und Isoprenylether;

Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid; und Diene, wie beispielsweise Divinylbenzol.

Im allgemeinen werden diese Comonomere in einer Menge von 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt, wobei die Verbindungen einzeln oder als Mischung verwendet werden können.

Die Polymerisation wird im allgemeinen mit bekannten Radikalinitiatoren gestartet. Zu den bevorzugten Initiatoren gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Dilaurylperoxyd, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Diese Verbindungen werden häufig in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt.

Die zuvor genannten Polymere können einzeln oder als Mischung verwendet werden. Hierbei können auch verschiedene Polycarbonate, Poly(meth)acrylate oder cycloolefinische Polymere eingesetzt werden, die sich beispielsweise im Molekulargewicht oder in der Monomierzusammensetzung unterscheiden.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffsubstrate können beispielsweise aus Formmassen der zuvor genannten Polymere hergestellt werden. Hierbei werden im allgemeinen thermoplastische Formgebungsverfahren eingesetzt, wie Extrusion oder Spritzguss.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w der erfindungsgemäß als Formmasse zur Herstellung der Kunststoffsubstrate zu verwendenden Homo- und/oder Copolymere kann in weiten Bereichen schwanken, wobei das Molekulargewicht üblicherweise auf den Anwendungszweck und die Verarbeitungsweise der Formmasse abgestimmt wird. Im allgemeinen liegt es aber im Bereich zwischen 20 000 und 1 000 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 bis 500 000 g/mol und besonders bevorzugt 80 000 bis 300 000 g/mol, ohne dass hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll. Diese Größe kann beispielsweise mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt werden.

Des weiteren können die Kunststoffsubstrate durch Gusskammerverfahren erzeugt werden. Hierbei werden beispielsweise geeignete (Meth)acrylmischungen in einer Form gegeben und polymerisiert. Derartige (Meth)acrylmischungen weisen im allgemeinen die zuvor dargelegten (Meth)acrylate, insbesondere Methylmethacrylat auf. Des weiteren können die (Meth)acrylmischungen die zuvor dargelegten Copolymere sowie, insbesondere zur Einstellung der Viskosität, Polymere, insbesondere Poly(meth)acrylate, enthalten.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w der Polymere, die durch Gusskammerv Verfahren hergestellt werden, ist im allgemeinen höher als das Molekulargewicht von Polymeren, die in Formmassen verwendet werden. Hierdurch ergeben sich eine Reihe bekannter Vorteile. Im allgemeinen liegt das Gewichtsmittel des Molekulargewichts von Polymeren, die durch Gusskammerv Verfahren hergestellt werden im Bereich von 500 000 bis 10 000 000 g/mol, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Bevorzugte Kunststoffsubstrate, die nach dem Gusskammerv Verfahren hergestellt wurden, können von Röhm GmbH & Co. KG kommerziell unter dem Handelsnamen ®Plexiglas GS erhalten werden.

Darüber hinaus können die zur Herstellungen der Kunststoffsubstrate zu verwendenden Formmassen sowie die Acrylharze übliche Zusatzstoffe aller Art enthalten. Hierzu gehören unter anderem Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäureester, Phosphorsäuredieester und Phosphorsäuremonoester, Phosphite, Phosphorinane, Phospholane oder Phosphonate, Pigmente, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher. Die Menge an Zusatzstoffen ist jedoch auf den Anwendungszweck beschränkt.

Besonders bevorzugte Formmassen, die Poly(meth)acrylate umfassen, sind unter dem Handelsnamen Acrylite® von der Fa. Cyro Inc. USA kommerziell erhältlich. Bevorzugte Formmassen, die cycloolefinische Polymere umfassen, können unter dem Handelsnamen ®Topas von Ticona und ®Zeonex von Nippon Zeon bezogen werden. Polycarbonat-Formmassen sind beispielsweise unter dem Handelsnamen ®Makrolon von Bayer oder ®Lexan von General Electric erhältlich.

Besonders bevorzugt umfasst das Kunststoffsubstrat mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des

Substrats, Poly(meth)acrylate, Polycarbonate und/oder cycloolefinische Polymere. Besonders bevorzugt bestehen die Kunststoffsubstrate aus Polymethylmethacrylat, wobei das Polymethylmethacrylat übliche Additive enthalten kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform können Kunststoffsubstrate eine Schlagzähigkeit gemäß ISO 179/1 von mindestens 10 kJ/m^2 , bevorzugt mindestens 15 kJ/m^2 aufweisen.

Die Form sowie die Größe des Kunststoffsubstrats sind nicht wesentlich für die vorliegende Erfindung. Im allgemeinen werden häufig platten- oder tafelförmige Substrate eingesetzt, die eine Dicke im Bereich von 1 mm bis 200 mm, insbesondere 5 bis 30 mm aufweisen.

Bevor die Kunststoffsubstrate mit einer Beschichtung versehen werden, können diese durch geeignete Methoden aktiviert werden, um die Haftung zu verbessern. Hierzu kann beispielsweise das Kunststoffsubstrat mit einem chemischen und/oder physikalischen Verfahren behandelt werden, wobei das jeweilige Verfahren vom Kunststoffsubstrat abhängig ist.

Die Kunststoffkörper der vorliegenden Erfindung werden zunächst mit einer haftvermittelnden, sich zwischen dem Kunststoffsubstrat und der anorganischen Beschichtung befindlichen Zwischenschicht (b) versehen.

Die wesentliche Eigenschaft der haftvermittelnden Schicht liegt darin, dass sie eine größere Haftfestigkeit sowohl zu der Kunststoffoberfläche als auch zu der wasserspreitenden Schicht besitzt als die letztere zu der Kunststoffoberfläche. Während es zahlreiche organische Polymerstoffe gibt, die an einer wasserabstoßenden Kunststoffoberfläche gut haften, bedarf es zu einer ausreichenden Haftung an der wasserspreitenden Schicht bestimmter Eigenschaften.

Diese Eigenschaften beruhen auf polare Gruppen aufweisende Polymere, die sich in der haftvermittelnden Schicht befinden, wobei die Polymere eine geringe Löslichkeit und geringe Quellbarkeit in Wasser zeigen. Im allgemeinen ist die Löslichkeit der Polymeren der Zwischenschicht geringer als 1 g/l.

Diese Polarität kann im allgemeinen durch polare Gruppen erzielt werden, die sowohl Bestandteil der Hauptkette und/oder von Seitenketten sein können.

So kann das Polymere durch Polyadditions- oder Polykondensationsreaktionen erhalten werden. Hierzu gehören beispielsweise Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyurethane, Epoxidharze und Polyamide.

Eine weitere Gruppe von als Polymer geeigneten Verbindungen sind Polyvinylverbindungen. Zu diesen gehören beispielsweise Polyolefine, wie Polypropylen, Polyethylen; Polyarylverbindungen, wie Polystyrol; Poly(meth)acrylate und Polyvinylacetate. Zur Herstellung dieser Polymere geeignete Vinylverbindungen wurden zuvor dargelegt.

Damit diese Polymeren die zuvor dargelegte haftvermittelnde Wirkung aufweisen, können diese Polymere polare Gruppen umfassen. Diese Gruppen können beispielsweise durch die Wahl von geeigneten Copolymeren in das Polymere eingebaut werden. Des weiteren können diese Gruppen auch durch Pfropfcopolymerisation auf ein Polymer gepfropft werden.

Als polare Gruppen sind besonders Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonyl-, Carbonsäureamid, Nitril- und Silanol-Gruppen zu nennen. Sie sind vorzugsweise Bestandteil einer makromolekularen Verbindung, die gleichzeitig unpolare Gruppen enthält, wie Alkyl-, Alkylen-, Aryl- oder Arylengruppen.

Das Verhältnis von polaren zu unpolaren Gruppen der Polymeren muss so gewählt werden, dass Haftung sowohl zu der wasserabstoßenden, also unpolaren Kunststoffoberfläche als auch zu der wasserspreitenden, also hydrophilen Schicht erreicht wird. Die Polarität darf nicht so groß sein, dass das Material der haftvermittelnden Schicht selbst wasserlöslich oder wasserquellbar wäre. Die Quellung bei Sättigung mit Wasser bei 20° liegt nicht über 10 Vol-% und vorzugsweise nicht über 2 Vol-%. Die Polarität der Polymeren soll jedoch auch nicht so niedrig sein, dass das Material in völlig unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzin, löslich wäre. Die meisten geeigneten Materialien sind in begrenzt polaren organischen Lösungsmitteln löslich, wie Chlorkohlenwasserstoffen, Estern, Ketonen, Alkoholen oder Äthern oder deren Gemischen mit Aromaten.

Die erforderliche Ausgewogenheit der Affinitäten zu den beiden angrenzenden Schichten wird im allgemeinen erreicht, wenn das Material der haftvermittelnden Schicht 0,4 bis 100 Milliäquivalent polare Gruppen je 100 g des Polymermaterials enthält.

Die polaren Gruppen unterscheiden sich in ihrer polarisierenden Wirksamkeit. Diese nimmt in der Reihenfolge Nitril, Hydroxyl, prim. Carbonsäureamid, Carboxyl, Sulfonyl, Silanol zu. Je stärker die polarisierende Wirkung ist, umso geringer liegt der erforderliche Gehalt in dem Polymermaterial. Während von den schwach polaren Gruppen 4 bis 100 mÄquivalent polare Gruppen je 100g Polymermaterial verwendet werden, genügen 0,4 bis 20 mÄquivalent/100 g der stark polaren Gruppen. Wird der Gehalt an polaren Gruppen zu niedrig gewählt, so wird keine ausreichende Haftung der wasserspreitenden Schicht erreicht. Ist dagegen der Gehalt an polaren Gruppen zu hoch, steigt die Wasserquellbarkeit zu stark an, was wiederum die Haftung vermindert.

Die Polarität der durch Polykondensation oder Polyaddition erhaltenen Polymere, die Hydroxygruppen umfassen, kann unter anderem durch Umsetzung mit Silanen erhöht werden, die mindestens zwei hydrolysierbare Gruppen pro Siliciumatom

aufweisen, wie Halogenatom, Alkoxygruppen und/oder Aryloxygruppen.

Zu diesen Verbindungen gehören unter anderem Tetraalkoxysilane, beispielsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan; Trialkoxysilane, beispielsweise Methyl-trimethoxysilan, Methyl-triethoxysilan, Ethyl-trimethoxysilan, n-Propyl-trimethoxysilan, n-Propyl-triethoxysilan, i-Propyl-triethoxysilan; Dialkoxysilane beispielsweise Dimethyldimethoxysilan, Dimethyl-diethoxysilan, Diethyl-dimethoxysilan, Diethyl-diethoxysilan, Di-n-propyl-dimethoxysilan, Di-n-propyldiethoxysilan, Di-i-propyl-dimethoxysilan, Di-i-propyl-diethoxysilan.

Entsprechend den Polymeren, die durch Polykondensation oder Polyaddition erhältlich sind, können auch die Polymere modifiziert werden, die durch radikalische Polymerisation von Vinylverbindungen erhalten werden können.

Zur Modifikation dieser Polyvinylverbindungen können insbesondere Silane eingesetzt werden, die Vinylgruppen umfassen, die nicht hydrolysierbar sind. Zu den besonders geeigneten vinyllischen Silanverbindungen gehören unter anderem $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{SiCl}_3$.

Darüber hinaus sind Polymere bevorzugt, die Gruppen aufweisen, die bei und/oder nach der Bildung der Zwischenschicht (b) zu einer Vernetzung führen. Hierzu sind insbesondere Silane mit 3 hydrolysierbaren Gruppen sowie einer vinyllischen Gruppe geeignet, wobei Beispiele für diese Silane zuvor dargelegt wurden.

Die polaren Polymere können einzeln oder als Mischung in der haftvermittelnden Zwischenschicht (b) vorhanden sein.

Des weiteren kann die Zwischenschicht (b) übliche Additive und Zusatzstoffe enthalten. Hierzu gehören insbesondere Verlaufshilfsmittel, die auch Tenside umfassen.

Wesentlich ist, dass diese Zwischenschicht durch Auftragen aus einer Lösung erhalten wird, die ein Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl kleiner oder gleich 20, vorzugsweise kleiner oder gleich 15 aufweist. Die Verdunstungszahl (VD) ist das Verhältnis aus der für die zu prüfende Flüssigkeit gemessenen Verdunstungszeit und der Verdunstungszeit für Diethylether ($C_2H_5OC_2H_5$) als Vergleichsflüssigkeit, wobei die Meßbedingungen in DIN 53 170 beschrieben sind.

Derartige Verbindungen sind allgemein bekannt und kommerziell erhältlich. Vorzugsweise werden Carbonsäureester eingesetzt, wobei insbesondere Ethylacetat, Propylacetat und Butylacetat besonders bevorzugt sind.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die Zwischenschicht (b) aus einer Lösung aufgetragen, die mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% einem oder mehreren Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl kleiner oder gleich 20 umfasst.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung tritt beim Kontakt des Kunststoffsubstrats mit der Verbindungen mit einer Verdunstungszahl kleiner oder gleich 20 eine Erweichung des Substrats ein. Diese weichmachende Wirkung der Verbindung mit einer Verdunstungszahl kleiner oder gleich 20 kann über eine Zunahme des Haze-Wertes gemäß Taber-Test (DIN 52347) nach 10 Umdrehungen bestimmt werden. Der Test gemäß DIN 52347 wird bei einer Auflagekraft von 5,4 N durchgeführt, wobei die Reibräder "CS10F" der Firma Teledyne Taber verwendet werden. Der Haze-Wert wird

gemäß Abschnitt 5.3.1. Versuchsanordnung A bestimmt. Hierzu wird das Kunststoffsubstrat für 60 Minuten in ein entsprechendes Lösungsmittel getaucht. Bevorzugte Verbindungen mit einer Verdunstungszahl kleiner oder gleich 20 zeigen im anschließenden Taber-Test nach 10 Umdrehungen des Reibrades einen Delta-Haze von mindestens 4%, vorzugsweise mindestens 6% und besonders bevorzugt 6,8% auf. Bevorzugtes Substrat ist hierbei insbesondere PMMA.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Kunststoffsubstrat beim Auftragen der Zwischenschicht jedoch nicht trüb. Dementsprechend sollte die Verbindung mit einer Verdunstungszahl kleiner oder gleich 20 eine möglichst hohe maximale Einwirkzeit aufweisen, wobei die maximale Einwirkzeit durch die Zeitspanne gegeben ist, innerhalb der keine Trübungen des Kunststoffsubstrats durch Kontakt der Verbindungen mit einer Verdunstungszahl kleiner oder gleich 20 auftreten. Die Grenze dieser Einwirkzeit kann über einfache Vorversuche ermittelt werden, wobei die Zeit gemessen wird bis eine sichtbare Trübung des Kunststoffsubstrats durch die Einwirkung der Verbindung mit einer Verdunstungszahl kleiner oder gleich 20 auftritt. Die durch den Kontakt Verbindungen mit einer Verdunstungszahl kleiner oder gleich 20 auftretende Trübung kann über eine Zunahme des Haze-Wertes von 20% bestimmt werden, wobei Methoden zur Bestimmung der Trübung in DIN 52347, insbesondere Abschnitt 5.3.1. Versuchsanordnung A dargelegt sind. Vorzugsweise beträgt diese Einwirkzeit mindestens 60 Minuten, vorzugsweise mindestens 240 Minuten.

Die zuvor dargelegten Beschichtungsmischungen können mit jeder bekannten Methode auf die Kunststoffsubstrate aufgebracht werden. Hierzu gehören unter anderem Tauchverfahren, Sprühverfahren, Rakeln, Flutbeschichtungen und Rollen- oder Walzenauftrag. Hiervon ist das Fluten besonders bevorzugt.

Die Flutbeschichtungsverfahren sind dem Fachmann bekannt. Im allgemeinen wird eine Flüssigkeit über das Material gegossen. Hierbei ist der Druck im allgemeinen so niedrig, dass die auf das Substrat auftreffende Flüssigkeit keine

Tröpfchen erzeugt. Überschüssiges Beschichtungsmittel wird in einer Wanne aufgefangen und ggf. über Filter erneut aufgetragen. Im allgemeinen erfolgt der Auftrag über Düsen, wobei jedoch der Druck relativ gering gewählt wird. Diese Düsen werden über mechanische Einrichtungen über die Platte oder am Rand der Platte entlang geführt, so dass die mit sehr geringem Druck aufgetragene Flüssigkeit einen Flutvorhang erzeugt, der das Substrat gleichmäßig beschichtet. Die Flüssigkeitsmenge sowie der Vorschub, mit dem der Strahl über das Substrat geführt werden, sind so gewählt, dass die Beschichtung gleichmäßig aufgetragen wird. Nähere Ausführungen hierzu finden sich in Brock/ Grotklaes/ Mischke "Lehrbuch der Lacktechnologie", 2. Auflage, 1998, Vincentz Verlag.

Die zum Fluten verwendeten Beschichtungsmittel enthalten im allgemeinen einen Feststoffgehalt im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, um eine geringe Schichtdicke zu erzielen.

Die so aufgetragenen Beschichtungen lassen sich im allgemeinen in relativ kurzer Zeit, beispielsweise innerhalb 1 Minute bis 1 Stunde, in der Regel innerhalb ca. 3 Minuten bis 30 Minuten, vorzugsweise innerhalb von ca. 5 Minuten bis 20 Minuten und bei vergleichsweise niedriger Temperatur, beispielsweise bei 70 - 110°C, vorzugsweise bei ca. 80°C härten bzw. trocknen.

Die Schichtdicke der Zwischenschicht ist nicht besonders kritisch, wobei jedoch die Summe der Schichtdicken der anorganische Beschichtung (a) und der Zwischenschicht (b) höchstens 700 nm betragen darf. Aus wirtschaftlichen Gründen wird diese jedoch nach Möglichkeit relativ gering gewählt, wobei sich die untere Grenze aus der Stabilität der gesamten Beschichtung (a) und (b) ergibt. Im allgemeinen liegt die Dicke der haftvermittelnden Zwischenschicht nach der Härtung aber in einem Bereich von 50 nm bis 400 nm, bevorzugt 100 nm bis 200 nm, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Die Schichtdicken der Beschichtungen (a) und/oder (b) kann durch eine Aufnahme eines Transmissionselektronen-Mikroskops (TEM) bestimmt werden, wobei im allgemeinen der Mittelwert über das Integral der Schichtfläche bestimmt wird.

Nach dem Trocknen der haftvermittelnden Zwischenschicht (b) wird hierauf eine wasserspreitende anorganische Beschichtung (a) aufgebracht.

Der Begriff wasserspreitend bedeutet, dass ein Wassertropfen auf der Oberfläche einen Randwinkel von höchstens 20° , vorzugsweise höchstens 10° bildet. Diese Größe wird bei 20°C mit einem Kontaktwinkelmesssystem G40 der Fa. Krüss, Hamburg bestimmt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff anorganisch, dass der Kohlenstoffanteil der anorganischen Beschichtung maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise maximal 17 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der anorganischen Beschichtung (a), beträgt. Diese Größe kann mittels Elementaranalyse bestimmt werden.

Als anorganische Beschichtung können insbesondere Polysiloxane, Silancokondensate und Kieselsole aufgebracht werden, wobei deren Kohlenstoffanteil auf die zuvor dargelegten Bereiche beschränkt ist.

Silancokondensate, die zur Herstellung der Beschichtung (a) dienen können, sind an sich bekannt und werden zur Ausrüstung von polymeren Verglasungsmaterialien eingesetzt. Sie zeichnen sich aufgrund ihres anorganischen Charakters durch gute Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung und Witterungseinflüssen aus.

Diese Silancokondensate können unter anderem durch Kondensation oder Hydrolyse von organischen Siliciumverbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin R^1 eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, X ein Alkoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Halogen und n eine ganze Zahl von 0 bis 3, vorzugsweise 0 oder 1 darstellt, wobei verschiedene Reste X oder R^1 jeweils gleich oder unterschiedlich sein können, erhalten werden.

Der Ausdruck "eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe" kennzeichnet Reste organischer Verbindungen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Er umfasst Alkyl-, Cycloalkyl-, aromatische Gruppen, Alkenylgruppen und Alkynylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, sowie heteroalipatische und heteroaromatische Gruppen, die neben Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen insbesondere Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Phosphoratome aufweisen. Dabei können die genannten Gruppen verzweigt oder nicht verzweigt sein, wobei der Rest R^1 substituiert oder unsubstituiert sein kann. Zu den Substituenten gehören insbesondere Halogene, 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppen, Nitro-, Sulfonsäure-, Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkanoyl-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäureester-, Sulfinsäure-, Sulfinsäureester-, Thiol-, Cyanid-, Epoxy-, (Meth)acryloyl-, Amino- und Hydroxygruppen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Ausdruck "Halogen" ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iodatome.

Zu den bevorzugten Alkylgruppen gehören die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl-, tert.-Butyl-, Pentyl- und die 2-Methylbutyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Cycloalkylgruppen gehören die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und die Cyclooctyl-Gruppe, die gegebenenfalls mit verzweigten oder nicht verzweigten Alkylgruppen substituiert sind.

Zu den bevorzugten Alkoxygruppen gehören die Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxy-, tert.-Butoxy-, Hexyloxy-, 2-Methylhexyloxy-, Decyloxy- oder Dodecyloxy-Gruppe.

Zu den bevorzugten Cycloalkoxygruppen gehören Cycloalkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Cycloalkylgruppen ist.

Ganz besonders bevorzugt stellt der Rest R^1 eine Methyl- oder Ethylgruppe dar.

Hinsichtlich der Definition der Gruppe X in Formel (I) bezüglich der Alkoxygruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatome sowie des Halogens sei auf die zuvor genannte Definition verwiesen. Bevorzugt stellt die Gruppe X ein Methoxy- oder Ethoxyrest oder ein Brom- oder Chloratom dar.

Diese Verbindungen können einzeln oder als Mischung verwendet werden, um Silanokondensate herzustellen.

Bevorzugt weisen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% der eingesetzten Silanverbindungen vier Alkoxygruppen oder Halogenatome auf, bezogen auf das Gewicht der kondensierbaren Silane.

Tetraalkoxysilane umfassen Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetra-i-propoxysilan und Tetra-n-butoxysilane.

Besonders bevorzugt sind Tetramethoxysilan und Tetraethoxysilan. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung beträgt der Anteil dieser besonders bevorzugten Tetraalkoxysilanen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Silanverbindungen.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung können auch Silankondensate eingesetzt werden, die kolloidal gelöste SiO_2 -Partikel enthalten. Derartige Lösungen können nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten werden, wobei insbesondere Tetraalkoxysilane und/oder Tetrahalogensilane kondensiert werden.

Üblich werden aus den zuvor genannten Silanverbindungen wasserhaltige Beschichtungsmittel dargestellt, indem man siliciumorganischen Verbindungen, mit einer zur Hydrolyse ausreichenden Menge Wasser, d.h. $> 0,5$ Mol Wasser pro Mol der zur Hydrolyse vorgesehenen Gruppen, wie z.B. Alkoxygruppen hydrolysiert, vorzugsweise unter Säurekatalyse. Als Säuren können z.B. anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure usw., oder organische Säuren, wie Carbonsäuren, organische Sulfonsäuren usw., oder saure Ionenaustauscher zugesetzt werden, wobei der pH der Hydrolysereaktion in der Regel zwischen 2 und 4,5, vorzugsweise bei 3 liegt.

Im allgemeinen zeigt sich nach dem Zusammengeben der Reaktionspartner ein Temperaturanstieg. In gewissen Fällen kann es notwendig werden, zum Start der Reaktion von außen Wärme zuzuführen, beispielsweise durch Erwärmen des Ansatzes auf $40 - 50^\circ\text{C}$. Im allgemeinen wird darauf geachtet, dass die Reaktionstemperatur 55°C nicht überschreitet. Die Reaktionsdauer ist in der Regel relativ kurz, sie liegt üblich unter einer Stunde, beispielsweise bei 45 min.

Die Silanverbindungen können zu Polymeren kondensiert werden, die im allgemeinen ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w im Bereich von 100 bis 20000, bevorzugt 200 bis 10000 und besonders bevorzugt 500 bis 1500 g/Mol aufweisen. Diese Molmasse kann beispielsweise durch NMR-Spektroskopie bestimmt werden.

Die Kondensationsreaktion kann beispielsweise durch Kühlen auf Temperaturen unter 0°C oder durch Erhöhen des pH-Wertes mit geeigneten Basen, beispielsweise organische Basen, wie Amine, Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, abgebrochen werden.

Zur weiteren Bearbeitung kann ein Teil des Wasser-Alkoholgemisches und der flüchtigen Säuren aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden, beispielsweise durch Destillation.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Silancokondensate können Härtungskatalysatoren, beispielsweise in Form von Zinkverbindungen und/oder anderer Metallverbindungen, wie Kobalt-, Kupfer- oder Calciumverbindungen, insbesondere deren Octoate oder Naphthenate, enthalten. Der Anteil der Härtungskatalysatoren beträgt in der Regel 0,1 - 2,5 Gew.-%, speziell 0,2 - 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Silancokondensat, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Besonders genannt seien beispielsweise Zinknaphthenat, -octoat, -acetat, -sulfat usw.

Des weiteren können auch Oxidschichten, insbesondere Halbmetall und Metalloxide als wasserspreitende Beschichtung (a) eingesetzt werden. Zu den geeigneten Verbindungen gehören insbesondere Oxide und Hydroxide, die sich von Silicium, Aluminium, Titan, Zirkon, Zink und/oder Chrom ableiten.

Diese Oxide können einzeln oder als Mischungen, beispielsweise als Mischoxide verwendet werden. Die Löslichkeit dieser Oxide und/oder Hydroxide in Wasser sollte möglichst gering sein, beispielsweise sollte die Löslichkeit in Wasser bei 20° unter 1000 µg/l, vorzugsweise unter 200 µg/l liegen.

Diese Oxide können beispielsweise in Form von kolloidalen Lösungen aufgebracht werden, die durch Hydrolyse von Alkoxyverbindungen gewonnen werden. Derartige kolloidale Lösungen sind beispielsweise aus EP-A-0 149 182, EP-A-0 826 663, EP-A-0 850 203 und EP-1 022 318 bekannt.

Die Teilchengröße dieser Oxid-Partikel ist unkritisch, wobei jedoch die Transparenz von der Partikelgröße abhängig ist. Bevorzugt weisen die Partikel höchstens eine Größe von 300 nm auf, wobei sie insbesondere in einem Bereich von 1 bis 200 nm, bevorzugt 1 bis 50 nm liegen.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die kolloidale Lösung vorzugsweise bei einem pH-Wert größer oder gleich 7,5, insbesondere größer oder gleich 8 und besonders bevorzugt größer oder gleich 9 aufgetragen.

Basische kolloidale Lösungen sind preiswerter als saure Lösungen. Darüber hinaus sind basische kolloidale Lösungen von Oxid-Partikel besonders einfach und über eine lange Zeit lagerfähig.

Die zuvor beschriebenen Beschichtungsmittel können kommerziell unter dem Handelsnamen ®Ludox (Fa. Grace, Worms); ®Levasil (Fa. Bayer, Leverkusen); ®Klebosol, (Fa. Clariant) erhalten werden.

Des weiteren können die Beschichtungsmittel zur Herstellung der anorganischen Beschichtung (a) übliche Additive und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Zu diesen gehören unter anderem insbesondere Verlaufshilfsmittel, die auch Tenside umfassen.

Die zuvor dargelegten Beschichtungsmittel zur Herstellung der anorganischen Beschichtung (a) können mit jeder bekannten Methode auf die Kunststoffsubstrate aufgebracht werden, die beispielhaft zuvor dargelegt wurden.

Bevorzugt sind insbesondere Flutverfahren, wobei jedoch die Auswahl an Additive auf Substanzen begrenzt sind, die im wesentlichen keinen nachteiligen Einfluss auf die wasserspreitende Wirkung haben.

Vorzugsweise werden anionische Verlaufshilfsmittel Gruppe eingesetzt, die eine hohe Mischbarkeit mit Wasser aufweisen. So sind bei 20°C insbesondere mindestens 10 g, vorzugsweise mindestens 50g und besonders bevorzugt mindestens 150g in 1000g Wasser löslich, ohne dass eine Phasenbildung, insbesondere eine Micellenbildung eintritt.

Verlaufshilfsmittel sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen, die die Oberflächenenergie von Wasser herabsetzen. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung zeigt eine wäßrige Mischung, die 0,1 Gew.-% Verlaufshilfsmittel umfasst, bei 20°C eine Oberflächenspannung, die um mindestens 5 mN/m, vorzugsweise um mindestens 10 mN/m und besonders bevorzugt um mindestens 15 mN/m unter der Oberflächenspannung von reinem Wasser liegt. Die Oberflächenspannung kann mit dem Krüss Interfacial-Tensiometer K8600 E/E nach Lecompte du Noüy gemäß DIN 53914 ermittelt werden.

Anionische Verlaufshilfsmittel sind in der Fachwelt bekannt, wobei diese Verlaufshilfsmittel im allgemeinen Carboxy-, Sulfonat- und/oder Sulfatgruppen aufweisen. Vorzugsweise umfassen diese Verlaufshilfsmittel mindestens eine Sulfonatgruppe. Hiervon abzugrenzen sind amphotere Verlaufshilfsmittel, die neben einer anionischen Gruppe auch eine kationische Gruppe umfassen.

Vorzugsweise umfassen die anionischen Verlaufshilfsmittel 2 bis 20, besonders bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatome, wobei der organische Rest sowohl aliphatische als auch aromatische Gruppen enthalten kann. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden anionische Verlaufshilfsmittel eingesetzt, die einen Alkyl- oder einen Cycloalkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatome umfassen.

Die anionischen Verlaufshilfsmittel können weitere polare Gruppen, beispielsweise Carboxy-, Thiocarboxy- oder Imino-, Carbonsäureester-, Kohlensäureester-, Thiocarbonsäureester, Dithiocarbosäureester-, Thiokohlensäureester-, Dithiokohlensäureester- und/oder Dithiokohlensäureamidgruppen aufweisen.

Besonders bevorzugt werden Verlaufshilfsmittel der Formel (II) eingesetzt



worin X unabhängig ein Sauerstoff oder ein Schwefelatom, Y eine Gruppe der Formel OR^2 , SR^2 oder NR^2 , worin R^2 unabhängig eine Alkylgruppe mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und R^3 eine Alkylengruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und M ein Kation, insbesondere ein Alkalimetallion, insbesondere Kalium oder Natrium, oder ein Ammoniumion darstellt.

Die Zugabe an anionischen Verlaufshilfsmittel ist auf eine Menge beschränkt, die im wesentlichen keine nachteilige Wirkung auf die wasserspreitende Beschichtung zeigt. Im allgemeinen wird der Beschichtungszusammensetzung 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,03 bis 0,1 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer Verlaufshilfsmittel zugegeben, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung.

Derartige Verbindungen können insbesondere von Raschig unter dem Handelsnamen Raschig OPX oder Raschig DPS erhalten werden.

Neben dem anionischen Verlaufshilfsmittel kann die Beschichtungszusammensetzung weitere Verlaufshilfsmittel, insbesondere nichtionische Verlaufshilfsmittel umfassen. Hiervon sind insbesondere Ethoxylate bevorzugt, wobei insbesondere Ester sowie Alkohole und Phenole mit

Ethoxygruppen eingesetzt werden können. Hierzu gehören unter anderem Nonylphenoethoxylate.

Die Ethoxylate umfassen insbesondere 1 bis 20, insbesondere 2 bis 8 Ethoxygruppen. Der hydrophobe Rest der ethoxylierten Alkohole und Ester umfasst vorzugsweise 1 bis 40, vorzugsweise 4 bis 22 Kohlenstoffatome, wobei sowohl lineare als auch verzweigte Alkohol- und/oder Esterreste eingesetzt werden können.

Derartige Produkte können kommerziell beispielsweise unter dem Handelsnamen ®Genapol X80 erhalten werden.

Die Zugabe an nichtionischem Verlaufshilfsmittel ist auf eine Menge beschränkt, die im wesentlichen keine nachteilige Wirkung auf die wasserspreitende Beschichtung zeigt. Im allgemeinen wird der Beschichtungszusammensetzung 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Verlaufshilfsmittel zugegeben, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung.

Werden der Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung der anorganischen Beschichtung sowohl ein anionisches als auch ein nichtionisches Verlaufshilfsmittel zugegeben, so liegt das Gewichtsverhältnis von anionischem Verlaufshilfsmittel zu nichtionischem Verlaufshilfsmittel vorzugsweise im Bereich von 0,01:1 bis 1:1, besonders bevorzugt 0,05:1 bis 0,3:1.

Die so aufgetragenen Lacke lassen sich im allgemeinen in relativ kurzer Zeit, beispielsweise innerhalb 0,5 Minute bis 1 Stunde, in der Regel innerhalb ca. 1 Minute bis 30 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 3 Minuten bis 20 Minuten und bei vergleichsweise niedriger Temperatur, beispielsweise bei 60 - 110°C, vorzugsweise bei ca. 80°C zu hervorragend haftfesten Beschichtungen aushärten.

Die Schichtdicke der anorganischen Beschichtung (a) ist relativ unkritisch, jedoch die Summe der Schichtdicken der anorganische Beschichtung (a) und der Zwischenschicht (b) höchstens 700 nm betragen darf. Im allgemeinen liegt diese Größe nach der Härtung aber in einem Bereich von 50 nm bis 600 nm, bevorzugt 100 nm bis 400 nm und besonders bevorzugt 150 nm bis 250 nm, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Summe der Summe der Schichtdicken der anorganische Beschichtung (a) und der Zwischenschicht (b) darf höchstens 700 nm betragen, wobei dieser Wert vorzugsweise im Bereich von 100 bis 500 nm liegt.

Die Kunststoffkörper der vorliegenden Erfindung lassen sich hervorragend thermisch umformen, ohne dass hierdurch deren wasserspreitende Beschichtung beschädigt werden würde. Das Umformen ist dem Fachmann bekannt. Hierbei wird der Kunststoffkörper erhitzt und über eine geeignete Schablone umgeformt. Die Temperatur, bei der die Umformung stattfindet ist abhängig von der Erweichungstemperatur des Substrats, aus dem der Kunststoffkörper hergestellt wurde. Die weiteren Parameter, wie beispielsweise die Umformgeschwindigkeit und Umformkraft sind ebenfalls vom Kunststoff abhängig, wobei diese Parameter dem Fachmann bekannt sind. Von den Umformverfahren sind insbesondere Biegeumformverfahren bevorzugt. Derartige Verfahren werden insbesondere zur Verarbeitung von Gussglas eingesetzt. Nähere Ausführungen finden sich in "Acrylglas und Polycarbonat richtig Be- und Verarbeiten" von H.Kaufmann et al. herausgegeben vom Technologie-Transfer-Ring Handwerk NRW und in VDI-Richtlinie 2008 Blatt 1 sowie DIN 8580/9/.

Die mit einer wasserspreitenden Beschichtung versehenen Kunststoffkörper der vorliegenden Erfindung zeigen eine hohe Scheuerfestigkeit. Bevorzugt ist die Scheuerfestigkeit gemäß DIN 53778 größer oder gleich 3 000 Zyklen, insbesondere größer oder gleich 5 000 Zyklen und besonders bevorzugt größer oder gleich 10 000 Zyklen.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung ist der Kunststoffkörper transparent, wobei die Transparenz $\tau_{D65/10}$ gemäß DIN 5033 mindestens 70%, bevorzugt mindestens 75% beträgt.

Bevorzugt weist der Kunststoffkörper einen E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1000 MPa, insbesondere mindestens 1500 MPa auf, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffkörper sind im allgemeinen sehr beständig gegenüber Bewitterung. So ist die Bewitterungsbeständigkeit gemäß DIN 53387 (Xenotest) mindestens 5000 Stunden.

Auch nach einer langen UV-Bestrahlung von mehr als 5000 Stunden ist der Gelbindex gemäß DIN 6167 (D65/10) von bevorzugten Kunststoffkörpern kleiner oder gleich 8, bevorzugt kleiner oder gleich 5, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Kunststoffkörper der vorliegenden Erfindung können beispielsweise im Baubereich, insbesondere zur Herstellung von Gewächshäusern oder Wintergärten, oder als Lärmschutzwand dienen.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne dass die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Beispiel 1

Herstellung der haftvermittelnden Zwischenschicht

Ein Copolymer aus 87,6 % Methylmethacrylat und 12,4 % gamma-Methacryloyloxy-propyl-trimethoxysilan in Butylacetat gelöst, wobei der Feststoffgehalt 0,7 Gew.-% betrug, und durch Fluten in einer dünnen Schicht auf PMMA-Platten über eine Länge von 3m aufgetragen. Die Verdunstungszahl von Butylacetat beträgt 11. Nach dem Abtropfen wird die beschichtete Platte 20 min bei 80°C im Ofen getrocknet.

Herstellung der wasserspreitenden Schicht

25 Gewichtsteile eines anionischen Kieselols (Feststoffgehalt 30 %; ®Levasil erhältlich von Bayer AG) werden mit 0,1 Gewichtsteile (O-Ethyl-dithiokohlensäure-(3-sulfopropyl)-ester, Kaliumsalz; ®Raschig OPX erhältlich von Raschig AG) und 0,4 Gewichtsteile eines ethoxylierten Fettsäurealkohols (®Genapol X80) mit vollentsalztem Wasser zu 100 Gewichtsteilen ergänzt, mit NaOH auf einen pH-Wert von 9,5 eingestellt und durch Fluten in dünner Schicht auf die mit der haftvermittelnden Schicht versehene Platte beschichtet. Die Flutweglänge betrug 3m (Plattenlänge), die Vorschubgeschwindigkeit der Flutdüse 0,75 m/min.

Nach dem Ablüften wird die mit haftvermittelnder Schicht und wasserspreitender Schicht versehene Platte 20 min bei 80°C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Die Bestimmung der Schichtdicke der extrem dünnen Schichten kann mittels Dünnschnitt im Transmissionselektronenmikroskop erfolgen. Die Dicke der Zwischenschicht betrug in Abhängigkeit von der Flutrichtung im Bereich von 140 bis 220 nm die der anorganischen Beschichtung 170 bis 270 nm.

Die Bestimmung der Haftung der Beschichtung wurde gemäß dem Nassscheuertest nach DIN 53778 mit einem Nassscheuertestgerät der Fa. Gardner, Modell M 105/A durchgeführt. Es wurde ein Wert von 10000 Zyklen bei einer Schichtdicke von insgesamt 310 nm bestimmt (oberer Bereich der beschichteten Platte, in Flutrichtung gesehen). Bei einer Schichtdicke von insgesamt 490 nm wurde ein Wert von 17000 Zyklen bestimmt (unterer Bereich der Platte)

Des weiteren wurde der Kunststoffkörper thermisch umgeformt. Thermische Umformung erfolgte durch Aufheizen der beschichteten Platten im Umlufttrockenschrank auf 150 – 170°C. Die Wahl der Temperatur hängt von der Wärmeformbeständigkeit des Substrats ab. Im Falle von extrudiertem PMMA, das sich im Vergleich zu gegossenem PMMA durch weichmachende Comonomere, z.B. Acrylate, auszeichnet und ein niedrigeres Molekulargewicht hat, genügt bereits eine niedrigere Temperatur. Im Falle von gegossenem PMMA, das Molekulargewichte über 1 Mio bis zu mehreren Millionen aufweist, häufig aus reinem MMA-Homopolymer besteht und ggf. schwach vernetzt ist, kommt eine höhere Temperatur zur Anwendung. Nachdem die Platten erweicht sind, werden sie über eine halbrunde Form mit einem vorgegebenen Biegeradius gebogen und erkalten gelassen, wobei nähere Ausführungen zum Biegeumformen in "Acrylglas und Polycarbonat richtig Be- und Verarbeiten" von H.Kaufmann et al. herausgegeben vom Technologie-Transfer-Ring Handwerk NRW dargelegt sind. Die nach Beispiel 1 hergestellten Platten weisen nach Umformen mit einem Biegeradius von 47,5 mm keine Trübungen oder Risse in der Beschichtung auf und spreiten Wasser gut mit niedrigen Randwinkeln.

Die Beurteilung der Wasserspreitung kann an den gekrümmten Substraten nur visuell erfolgen, da gekrümmte Proben im Goniometer nicht mehr vermessen werden können. Sie wurde hierbei qualitativ mit gut beurteilt.

An den gekrümmten Proben kann auch kein Nassscheuertest erfolgen, da dieser auch plane Substrate erfordert.

Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch die haftvermittelnde Zwischenschicht aus einer Mischung des Copolymeren mit MOP (1-Methoxypropanol-2) durch Fluten aufgetragen wurde. Die Verdunstungszahl von MOP beträgt 22.

Die Schichtdicken der Beschichtungen waren identisch mit denen des Beispiels 1. Die Wasserspreitung war ebenfalls gut.

Die Scheuerfestigkeit betrug ebenfalls 10000 bis 17000 Zyklen, in Abhängigkeit von Fließweglänge des Lösung beim Fluten. Bei einer thermischen Umformung zeigten sich starke Trübungen, wobei die visuell beurteilte Wasserspreitung schlecht war.

Patentansprüche

1. Umformbarer, wasserspreitender Kunststoffkörper aufweisend ein Kunststoffsubstrat, mindestens eine wasserspreitende, anorganische Beschichtung (a) und eine haftvermittelnde, sich zwischen dem Kunststoffsubstrat und der anorganischen Beschichtung befindliche Zwischenschicht (b), dadurch erhältlich, dass man die Zwischenschicht (b) aus einer Mischung mit einem Lösungsmittel aufträgt, das eine Verdunstungszahl kleiner oder gleich als 20 aufweist, wobei die Summe der Schichtdicken der anorganischen Beschichtung (a) und der Zwischenschicht (b) höchstens 700 nm beträgt.
2. Kunststoffkörper gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel eine Verdunstungszahl kleiner oder gleich 15 aufweist.
3. Kunststoffkörper gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung, aus der die Zwischenschicht aufgetragen wird, mindestens 70 Gew.-% einer Lösungsmittels umfasst, das eine Verdunstungszahl kleiner oder gleich als 20 aufweist.
4. Kunststoffkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die eine Verdunstungszahl kleiner oder gleich als 20 aufweisende Verbindung einen Delta-Haze von mindestens 6% nach 60 Minuten Einwirkzeit und 10 Reibradumdrehungen aufweist.
5. Kunststoffkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ein Carbonsäureester ist.
6. Kunststoffkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunststoffsubstrat Cycloolefin-Copolymere, Polyethylenterephthalate, Polycarbonate und/oder Poly(meth)acrylate umfasst.

7. Kunststoffkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunststoffsubstrat aus Polymethylmethacrylat besteht.
8. Kunststoffkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunststoffsubstrat eine Schlagzähigkeit von mindestens 10 kJ/m^2 gemäß ISO 179/1 aufweist.
9. Kunststoffkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunststoffsubstrat eine Dicke im Bereich von 1 mm bis 200 mm aufweist.
10. Kunststoffkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der haftvermittelnden Zwischenschicht (b) im Bereich von 50 und 400 nm liegt.
11. Kunststoffkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die haftvermittelnde Zwischenschicht mit polaren Gruppen modifizierte Vinylpolymere umfasst.
12. Kunststoffkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenstoffgehalt der anorganische Beschichtung (a) höchstens 17 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Beschichtung (a), beträgt.
13. Kunststoffkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Beschichtung (a) durch Härtung von kolloidalen Lösungen anorganischer und/oder metallorganischer Verbindungen erhältlich ist.
14. Kunststoffkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Beschichtung (a) durch Kondensation einer Zusammensetzung erhältlich ist, die mindestens 80

Gew.-% Alkyltrialkoxysilane und/oder Tetraalkoxysilane, bezogen auf den Gehalt an kondensierbaren Silanen, umfasst.

15. Kunststoffkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Beschichtungen (a) und (b) im Bereich von 100 bis 500 nm liegt.
16. Kunststoffkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Scheuerfestigkeit des Kunststoffkörpers gemäß DIN 53778 mindestens 10 000 Zyklen beträgt.
17. Kunststoffkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoffkörper einen E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1500 MPa aufweist.
18. Kunststoffkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoffkörper eine Bewitterungsbeständigkeit gemäß DIN 53 387 von mindestens 5000 Stunden aufweist.
19. Kunststoffkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoffkörper eine Transparenz gemäß DIN 5033 von mindestens 70% aufweist.
20. Verfahren zur Herstellung von wasserspreitenden Kunststoffkörpern gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man auf ein Kunststoffsubstrat
 - a) eine haftvermittelnde Beschichtung (b) aus einer Mischung mit einer Verbindung, die eine Verdunstungszahl kleiner oder gleich 20, aufbringt und härtet, und anschließend
 - b) eine wasserspreitende, anorganische Beschichtung (a) aufbringt und härtet.
21. Verfahren gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass man die

Beschichtung b) durch Fluten aufträgt.

22. Verfahren gemäß Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass man die Beschichtung (a) durch Fluten aufträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/11544

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K3/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------------|
| X | EP 0 149 182 A (ROEHM GMBH) 24 July 1985 (1985-07-24) cited in the application page 13, lines 4-11 example 1 claims | 1,6,7, 9-11,13, 15,20 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 May 2004

Date of mailing of the international search report

01/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11544

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0149182 | A | 24-07-1985 | DE 3400079 A1 | 11-07-1985 |
| | | | AT 57202 T | 15-10-1990 |
| | | | DE 3483361 D1 | 08-11-1990 |
| | | | DK 617784 A | 04-07-1985 |
| | | | EP 0149182 A2 | 24-07-1985 |
| | | | ES 8605841 A1 | 16-09-1986 |
| | | | FI 845172 A ,B, | 04-07-1985 |
| | | | JP 1755807 C | 23-04-1993 |
| | | | JP 4042984 B | 15-07-1992 |
| | | | JP 60159053 A | 20-08-1985 |
| | | | NO 845003 A ,B, | 04-07-1985 |
| | | | US 4576864 A | 18-03-1986 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Nummer des Aktenzeichens

PCT/EP 03/11544

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K3/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Ansprüche Nr. |
|------------|---|-----------------------------|
| X | EP 0 149 182 A (ROEHM GMBH) 24. Juli 1985 (1985-07-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 13, Zeilen 4-11 Beispiel 1 Ansprüche | 1,6,7, 9-11,13, 15,20 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

24. Mai 2004

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

01/06/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Oudot, R

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

des Aktenzeichen

PCT/EP 03/11544

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0149182 A | 24-07-1985 | DE 3400079 A1 | 11-07-1985 |
| | | AT 57202 T | 15-10-1990 |
| | | DE 3483361 D1 | 08-11-1990 |
| | | DK 617784 A | 04-07-1985 |
| | | EP 0149182 A2 | 24-07-1985 |
| | | ES 8605841 A1 | 16-09-1986 |
| | | FI 845172 A ,B, | 04-07-1985 |
| | | JP 1755807 C | 23-04-1993 |
| | | JP 4042984 B | 15-07-1992 |
| | | JP 60159053 A | 20-08-1985 |
| | | NO 845003 A ,B, | 04-07-1985 |
| | | US 4576864 A | 18-03-1986 |